

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-333553

(43) 公開日 平成5年(1993)12月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1			
C 0 8 G 77/38	NUF	8319-4 J		
C 0 8 K 5/00				
C 0 8 L 83/04	L R T	8319-4 J		
		7352-4 M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平4-142388

(22) 出願日 平成4年(1992)6月3日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 伊東 敏雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 坂田 美和

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大垣 幸

(54) 【発明の名称】 シリコーン樹脂及びこれを用いた組成物

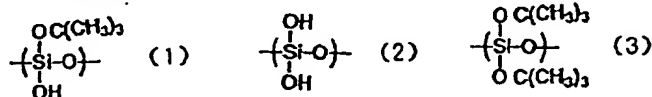
(57) 【要約】

【目的】 塗布性を有しかつ従来より硬化特性及び硬化後の熱的安定性に優れるシリコーン樹脂を提供する。さらに、この樹脂を用いその有用性を高める組成物を提供する。

【構成】 下記(1)式で示される単量体単位、(2)式で示される単量体単位及び(3)式で示される単量体単位のうちの少なくとも2種の単量体単位の共重合体で

あつてシラノール含有率が60モル%の共重合体(重量平均分子量26000、比分散1.8)から成るシリコーン樹脂。シラノール含有率が30モル%の上記樹脂(ただし、重量平均分子量12000、比分散1.4)1gとトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート0.1gとの組成物。

【化1】



(2)

特開平5-333553

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(1)式で示される単量体単位、
(2)式で示される単量体単位及び(3)式で示される
単量体単位のうちの少なくとも2種の単量体単位の共重
合体で構成したことを特徴とするシリコン樹脂(ただ*

*し、式中Rは第3アルキル基、1-アルキルフェネチル
基または1, 1-ジアルキルフェネチル基である。ま
た、シラノール含有率は10~90mol%であ
る。)

【化1】



(1)



(2)



(3)

【請求項2】 次の(α)式で示される単量体単位及び
(β)式で示される単量体単位の共重合体で構成したこ
とを特徴とするシリコン樹脂(ただし、式中Rは第3
アルキル基、1-アルキルフェネチル基または1, 1-※

※ジアルキルフェネチル基である。また、シラノール含有
率は10~90mol%である。)

【化2】



(α)



(β)

【請求項3】 請求項1または2に記載のシリコン樹
脂と、照射される放射線的作用により分解して酸を発生
する酸発生剤とを含むことを特徴とするシリコン樹脂
組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、例えば半導体装置な
どの製造で用いられるレジスト、エッチングマスク、絶
縁膜、モールド材料などとして使用可能な、シリコン
樹脂とこれを用いた組成物とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコン樹脂は種々の産業分野で使用
され良く知られている。例えば、半導体分野では、固体
素子の絶縁膜やパッシベーション膜の構成材料として、
無機のSiO₂、膜の代わりに、シリコン樹脂を使用す
ることが検討されている。シリコン樹脂が、CVD法
などにより成膜されるSiO₂、膜に比べ、ステップカバ
レージが優れる等の利点を有するからである。また、シ
リコン樹脂を、微細加工用レジストの構成材料や酸素
プラズマエッチング時のエッチングマスクの構成材料と
して使用することも行なわれている。

【0003】 絶縁膜、パッシベーション膜などとして使
用可能な従来のシリコン樹脂として、例えば、特開昭
60-108839号公報に開示の感光性耐熱材料や特
開昭55-127023号公報に開示の紫外線硬化性樹
脂組成物があつた。前者は、オルガノラダーシロキサン
と不飽和基を有する官能性シランとの縮合物、ビスシリ
ル化合物及び光増感剤から成るもので、耐熱性、ピーリ
ングテストで良好な特性を示すという。また後者は不飽

和基を有するオルガノシロキサンと有機過酸化物とから
成るもので、紫外線に感応し良好な硬化特性を示すとい
う。

【0004】 また、微細加工用レジストとして使用可能
な従来のシリコン樹脂として、例えば、特開昭61-
144639号公報に開示の放射線感応性組成物があつ
た。これは、シロキサンオリゴマ、キノンジアジド化合
物及びフェノール樹脂から成るものであり、凹凸を有す
る被加工基板上でのリソグラフィを微細かつ高精度に行
なうための多層レジストプロセスに使用し得るものであ
つた。これによれば良好な2層レジストパターンが形成
できるという。

【0005】 また、例えば、特開昭63-16623号
公報や特開昭63-14432号公報には、ポリラダーオ
ルガノシロキサンを三層レジストの中間層として即ち下
層レジストを酸素プラズマでエッチングする際のマスク
として使用することが、提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の
各シリコン樹脂は、以下に説明するような問題点があ
つた。

【0007】 先ず、絶縁膜などとして使用可能なシリコ
ン樹脂として例示した特開昭60-108839号公
報や特開昭55-127023号公報に開示のものなど
では、硬化後のポリマーの側鎖に有機基が残存するた
め、硬化物といえど高温プロセスにおいて熱分解しガ
スを発生しこれにより膜の損傷を引き起こす可能性があ
る。したがって、これらシリコン樹脂は、耐熱性や化
学的安定性において無機のSiO₂よりも劣ることは明

らかである。

【0008】また、微細加工用レジストとして使用可能なシリコン樹脂として例示した特開昭61-144639号公報に開示のものは、シロキサンオリゴマ以外にキノジアド化合物やフェノール樹脂を含んでいるために必然的に珪素含有率が低下する。そのため、このシリコン樹脂の皮膜の酸素プラズマ耐性は無機の SiO_2 膜に比べ劣るので、この皮膜は3層レジストプロセスの上層及び中間層の機能を完全に併せて持つレベルのものではなかった。

【0009】また、特開昭63-16623号公報や特開昭63-14432号公報に開示のように、3層レジストプロセスの中間層としてポリラダーオルガノシロキサンの硬化膜を用いる技術では、中間層を無機の SiO_2 膜で構成する場合に比べ、プラズマ耐性の点で劣ってしまうという問題点があった。

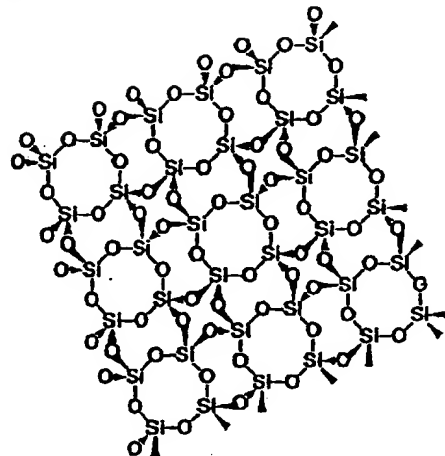
【0010】この発明はこのように点に鑑みなされたものであり、従ってこの出願の第一発明の目的は塗布性を有しかつ従来より硬化特性及び硬化後の熱的安定性に優れるシリコン樹脂を提供することにある。また、この出願の第二発明の目的は第一発明のシリコン樹脂を用いこの樹脂をさらに有用なものとする組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段、及び作用】この第一発明の目的の達成を図るため、この出願に係る発明者は種々の検討を重ねた。その結果、硬化工程などの処理後に次の(4)式に示すような Si-O ネットワークの形またはこれに近い形に最終的に変化するシリコン樹脂を構成すれば良いと考えた。そのためには、式(4)の構造の Si-O の繰り返し単位を切り取って得られる次の(4a)式や(4b)式に示すような前駆体が目的のシリコン樹脂構成成分となり得るのではないかと考えた。そして、特に、硬化工程などの処理後に(4)式に示すような Si-O ネットワークの形またはこれに近い形を得るという目的からすれば、(4a)式や(4b)式に示した前駆体の Si-O 鎖の Si 上の基が、次の(4c)式や(4d)式に示すように、 O-H であることが理想であると考えた。しかし、(a).本来、シラノールよりもシロキサンの方が平衡論的に生成し易いので、シロキサンに起因するゲル化を生じさせずに(4c)式や(4d)式のような前駆体を単離することは困難なこと、(b).シリコン樹脂の保存安定性を確保し、シリコン樹脂の使用に当たっての塗布溶液調製の容易さを確保すること、を考えると、(4c)式や(4d)式で示されるものは必ずしも好ましいとはいえない。そこで、この出願に係る発明者は、好適な保護基により(4c)式や(4d)式で示される前駆体のシラノールを部分的に保護したものにより目的のシリコン樹脂を構成するという結論に達した。

【0012】

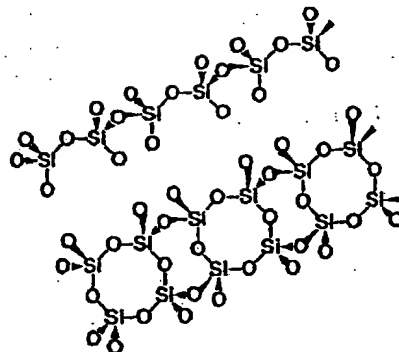
【化3】



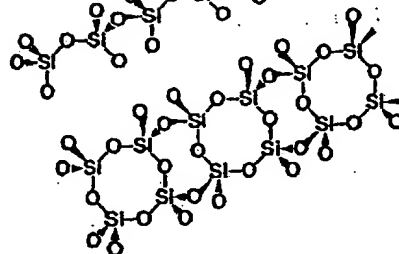
(4)

【0013】

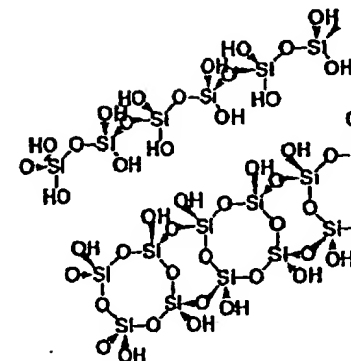
【化4】



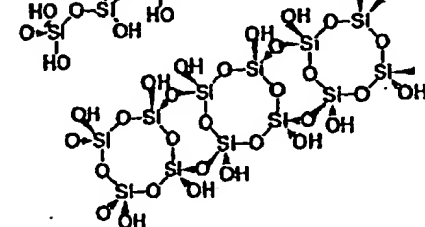
(4a)



(4b)



(4c)



(4d)

【0014】従って、この出願の第一発明のシリコン樹脂

脂（以下、「樹脂」と略称することもある。）は、下記の（１）式で示される単量体単位、（２）式で示される単量体単位及び（３）式で示される単量体単位のうちの少なくとも２種の単量体単位の共重合体で構成したことを特徴とする。または、次の（α）式で示される単量体単位及び（β）式で示される単量体単位の共重合体で構成したことを特徴とする。ただし、式中Rは、例えば—C(CH₃)₃、—C(C₂H₅)(CH₃)₂などの各種の第３アルキル基、α-フェネチル基などの各種の１-アルキルフェニル基または１, １-ジアルキルフェネチル基である。また、シラノール含有率（共重合体中において、OR/(OR+OH)で示されるmol%）は１０～９０mol%である。この理由は、シラノール*

*含有率が１０モル%より低いと加熱処理における縮合が有効に生じず、９０モル%より多いと保存安定性の点で問題が生じることにある。ただしシラノール含有率を上記範囲のどの程度にするかは、このシリコン樹脂の使用目的と保存安定性との兼ね合いを考慮し決定するのが良い。例えば、この樹脂を後述の第二発明のように酸発生剤と併用して用いる場合なら、このシラノール含有率は１０～９０モル%の範囲のうちの比較的低い値にできる。なお、この第一発明でいう共重合体とは、ランダム、ブロック、交互のいずれの共重合体であっても良い。

[0015]

[化5]



(1)



(2)



(3)

[0016]

※20※ [化6]



(α)



(β)

[0017] この第一発明の構成によれば、シラノールが部分的にSi-O-Rの形で保護された構造部分を持つ共重合体から成るシリコン樹脂が得られる。そして、この樹脂では、シラノール含有率を、１０～９０%と適正化してあるため、好適な溶剤による塗布溶液の調製が可能になり、さらに、通常の保管状態においてシロキサン生成は抑制されるので一定の状態の塗布溶液を常時提供できる。このため、半導体基板上などに例えばスピンコート法によりこの樹脂を塗布できる。なお、塗布溶液調製用溶剤としては、ジメチルホルムアミド、２-メトキシ酢酸エチル、メチルイソブチルケトン（MIBK）、セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジオキサン等を挙げることができる。

[0018] さらにこの発明の樹脂では、シラノール部分が適度な加熱処理により縮合する。この結果、上記（４）式に示すようなSiO₂ネットワークまたはこれに近い形が形成されると考えられる。このため、比較的低温の加熱処理によりSiO₂の構造にきわめて近い構造を有する硬化物が得られる。

[0019] なお、この第一発明のシリコン樹脂（共重合体）は、例えば、対応する保護基Rを有するモノシランを加水分解することにより得ることができる。例えば、上記（１）式及び（３）式中の保護基Rがｔ-ブチル基である場合のシリコン樹脂は、ジアセトキシジ-

ｔ-ブトキシシランを加水分解することによって得られる。また、第一発明のシリコン樹脂のシラノール含有率は加水分解の条件によって制御することができる。

30 [0020] また、この出願の第二発明のシリコン樹脂組成物（以下、「組成物」と略称することもある。）は、第一発明のシリコン樹脂と、照射される放射線的作用により分解して酸を発生する酸発生剤を含むことを特徴とする。ここで、放射線とは、光、電子ビーム、X線、またはイオンビームなどを用いるものとする。

[0021] この第二発明の構成によれば、この組成物に放射線を全面照射した場合は、組成物各所で酸発生剤が酸を発生しこの酸がシリコン樹脂のO-R結合に作用しこのR基を脱離させるのでシリコン樹脂の側鎖はほとんどシラノールとなる。このような状態の組成物に適正な熱を加えれば、シラノールの縮合が生じるので、この結果、上記（４）式に示すようなSiO₂ネットワークまたはこれに近い形が形成されると考えられる。このため、SiO₂と実質的に同じ構造を有する硬化物が得られる。この第二発明の場合、R基の除去が有効に行なわれるので第一発明より良好なSiO₂化が期待できる。

50 [0022] 上記（１）式及び（３）式中の保護基Rがｔ-ブチル基である場合のシリコン樹脂と酸発生剤とを含む組成物における硬化の様子は、次の（５）式のよ

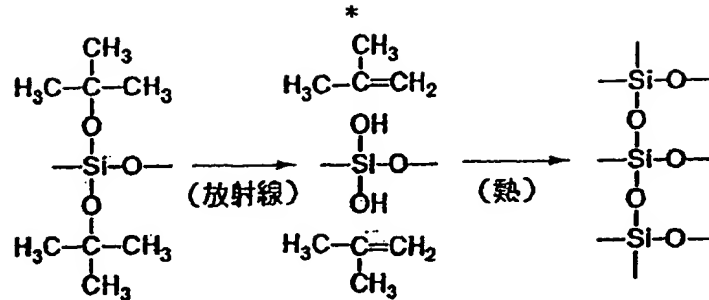
7

8

うなものと考えられる。

【0023】

*【化7】



(5)

【0024】また、この第二発明の組成物に放射線を選択的に照射すると、放射線照射部分の酸発生剤は酸を発生しさらにこの酸がこの放射線照射部分のシリコン樹脂のO-R結合に作用しこのR基を切断するのでこの部分にシラノールが生成する。このため組成物の放射線照射部分ではシラノール同士の縮合が生じるのでゲル化が起きるからこの部分は現像液に不溶化する。このため、この組成物はネガ型レジストとして使用できる。

【0025】ここで、この組成物において、シリコン樹脂の放射線照射部分での上記不溶化は酸発生剤からの僅かな酸が作用することで生じるから、当該組成物を露光する際の露光量は酸発生剤から所望（触媒量）の酸を発生させ得る露光量で良いことになるので、当該組成物は高感度なものとなる。なお、この組成物の使用にあたっては、当該組成物の皮膜に放射線を照射後、該試料を

加熱処理をすることにより、放射線照射部分における酸発生剤の作用の増強を促すことができる。

【0026】また、この第二発明の組成物に含まれる酸発生剤は、従来から知られている種々のものを使用できる。しかし、ハロゲン化水素酸はその触媒作用が弱いのであまり適さない。例えば、下記の式 (Ia) ~ (Ik) で示されるような各種のオニウム塩、下記の式 (IIa) ~ 式 (IIc) で示されるような各種のp-トルエンスルホナート、下記の式 (IIIa) ~ (IIIg) で示されるような各種のトリクロロメチル置換トリアジン、下記の式 (IVa) または (IVb) で示されるような各種のトリクロロメチル置換ベンゼンなどは、ハロゲン化水素酸より強い酸を発生するので好適である。

【0027】

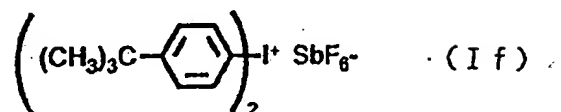
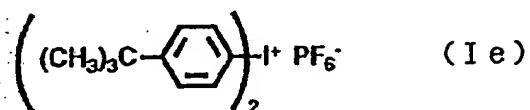
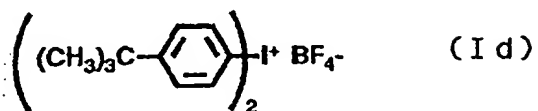
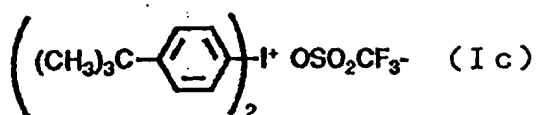
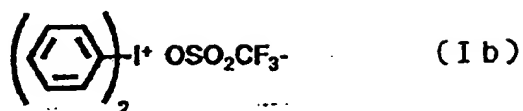
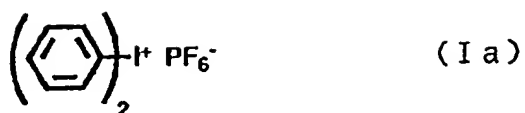
【化8】

(6)

特開平5-333553

9

10



[0028]

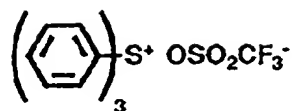
[化9]

(7)

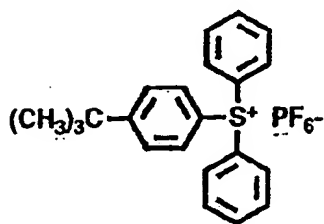
特開平5-333553

11

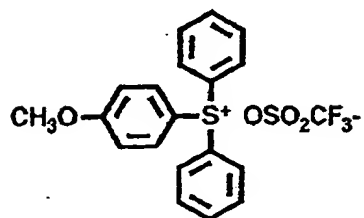
12



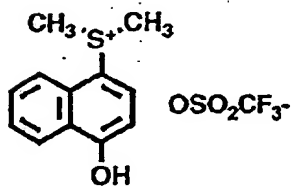
(I g)



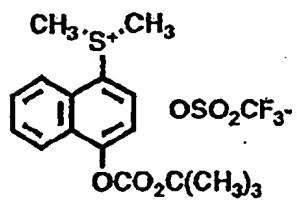
(I h)



(I i)



(I j)



(I k)

[0029]

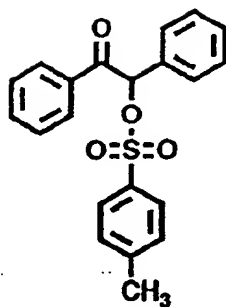
[化10]

(8)

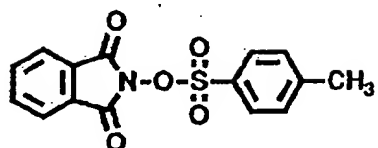
特開平5-333553

13

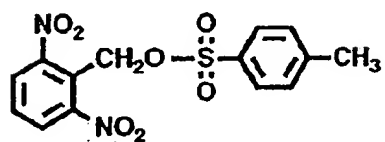
14



(IIa)



(IIb)

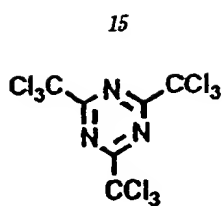


(IIc)

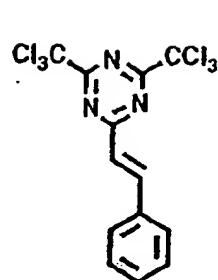
[0030]

[化11]

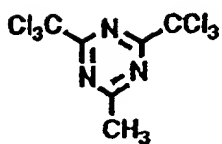
(9)



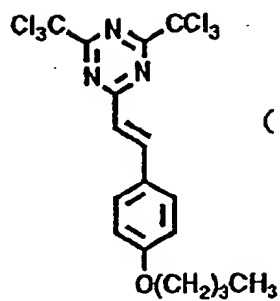
(III a)



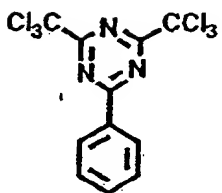
(III e)



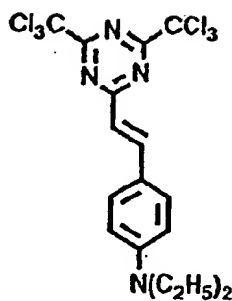
(III b)



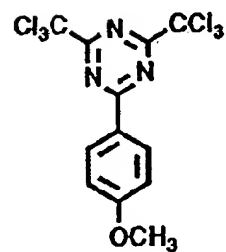
(III f)



(III c)

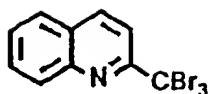


(III g)



(III d)

{0031}
{112}



(IVa)



(IVb)

【0032】上述の酸発生剤は、市販されているか、または、例えばジェイ・ブイ・クリベロ (J. V. Crivello) 等による方法 [ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー・エディション (J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 18, 2677 (1980))] や [同 22, 69 (1984)] により合成することができる。

【0033】これらの酸発生剤は、用いるシリコーン樹脂の重量に対し、0.01%以上添加することで目的の酸の作用は得られる。しかし、その量が多過ぎると組成物の塗布膜が脆弱になったりするので、0.01~50重量%の範囲、好ましくは0.05~30重量%の範囲の量で添加するのがよい。

【0034】

【実施例】以下、この出願の第一発明のシリコーン樹脂の実施例と第二発明の組成物の実施例についてそれぞれ説明する。しかしながら、以下の説明中で挙げる使用材料及びその量、処理時間、処理温度、膜厚などの数値的条件は、これら発明の範囲内の好適例にすぎない。従って、これらの発明は、これら条件にのみ限定されるものではない。また、以下の各実施例は、上記(1)式、(3)式、(β)式中のRが-C(CH₃)₂の場合の例である。

【0035】1. 第一発明の説明

1-1. 第1実施例

上記(1)式で示される単量体単位、(2)式で示される単量体単位及び(3)式で示される単量体単位のうちの少なくとも2種の単量体単位の共重合体(単鎖ポリシロキサン)であってシラノール含有率が60mol%の共重合体で構成されたシリコーン樹脂を次のように合成する。

【0036】ジアセトキシ-*tert*-ブトキシシラン5.8g(20mmol)をテトラヒドロフラン(THF)100mlに溶解し、この溶液を0℃に冷却する。この溶液にトリエチルアミン0.21g、水3.6mlを加える。これを室温で1時間攪拌した後、80℃の温度まで昇温し12時間反応させる。これを冷却後これに水100mlを加えて、生成ポリマを抽出する。有機層を硫酸

マグネシウムで1夜乾燥した後、セライトを通して濾過する。ろ液から溶媒を減圧留去して全量を50ml程度にした後これを*n*-ヘキサン中に投入する。これにより生じた沈殿を濾取すると2gの粉末が得られる。

【0037】この粉末の核磁気共鳴(NMR)では、重DMF中、*t*-ブチル基に由来するピークがδ1.3に、シラノールに由来するピークがδ4.0付近にそれぞれ観測された。そして、両者の強度比は40:60であった。また、IR(赤外)スペクトルでは、波数1150cm⁻¹にシロキサンに基づく強い吸収が観測され、波数1360、1390cm⁻¹に*t*-ブチル基のC-C結合の吸収が観測された。また、ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)による分子量測定の結果はM_w=26000、M_w/M_n=1.8であった。

【0038】次に、この第1実施例のシリコーン樹脂の30%(重量/容積%)ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を調製する。このように調製した溶液をシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、このシリコンウエハを150℃の温度で5分間バークする。バーク後のシリコンウエハ上の皮膜のIRスペクトルでは、波数1100cm⁻¹付近にシロキサン結合の吸収が、波数1360、1390cm⁻¹に*t*-ブチル基のC-C結合の吸収がそれぞれ観測されたが、波数3300cm⁻¹付近にシラノールのO-Hに基づく吸収は観測されなかった。また、この皮膜はベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼンなどの無極性有機溶媒、DMF、アルコール、2-メトキシ酢酸エチルなどの極性有機溶媒、水、塩酸などに全く侵されないことが分かった。これらのことから、このシリコーン樹脂は加熱によりゲル化して一部SiO₂化されることが分かる。ただし、一部に*t*-ブチル基が残存する。

【0039】1-2. 第2実施例

上記(1)式で示される単量体単位、(2)式で示される単量体単位及び(3)式で示される単量体単位のうちの少なくとも2種の単量体単位の共重合体(単鎖ポリシロキサン)であってシラノール含有率が30mol%の共重合体で構成されたシリコーン樹脂を次のように合成する。

【0040】ジアセトキシ-*tert*-ブトキシシラン5.8g(20mmol)をTHF100mlに溶解し、この溶液を0℃に冷却する。この溶液にトリエチルアミン0.21g、水3.6mlを加える。これを室温で1時間攪拌した後、80℃の温度まで昇温し6時間反応させる。これを冷却後これに水100mlを加えて、生成ポリマを抽出する。有機層を硫酸マグネシウムで1夜乾燥した後、セライトを通して濾過する。ろ液から溶媒を減圧留去して全量を50ml程度にした後これを*n*-ヘキサン中に投入する。これにより生じた沈殿を濾取すると2gの粉末が得られる。

【0041】この粉末のNMRでは、重DMF中、*t*-

ブチル基に由来するピークが δ 1.3に、シラノールに由来するピークが δ 4.0付近にそれぞれ観測された。そして、両者の強度比は70:30であった。また、IRスペクトルでは、波数1150 cm^{-1} にシロキサンに基づく強い吸収が観測され、波数1360、1390 cm^{-1} に t -ブチル基のC-C結合の吸収が観測された。また、GPCによる分子量測定の結果は $M_w = 12000$ 、 $M_w/M_n = 1.4$ であった。

【0042】1-3. 第3実施例

上記(α)式で示される単量体単位及び(β)式で示される単量体単位の共重合体(ラダーポリシロキサン)であってシラノール含有率が70mol%の共重合体で構成されたシリコン樹脂を次のように合成する。

【0043】テトラアセトキシシラン20g(76mmol)をTHF100mlに溶解し、この溶液を0℃に冷却する。この溶液に、カリウム t -ブトキシド8.5g(76mmol)をTHF50mlに溶解したものを、10分間で滴下する。次に、この溶液を1時間攪拌した後冷却から外し室温まで自然に昇温させる。次に、この溶液の加熱、還流を12時間行なう。冷却後、THFを減圧留去する。次に、これをメチルイソブチルケトン(MIBK)300mlに溶解した後、この溶液にトリエチルアミン2.3gを加え0℃に冷却する。次に、この溶液に水41mlを30分間で滴下する。この溶液を1時間攪拌した後冷却から外し室温まで自然に昇温させる。次に、この溶液の加熱、還流を5時間行なう。これを冷却後、これに水100mlを加えて、生成ポリマを抽出する。有機層を硫酸マグネシウムで1夜乾燥した後、セライトを通して濾過する。ろ液から溶媒を減圧留去して全量を50ml程度にした後これを n -ヘキサン中に投入する。これにより生じた沈殿を濾取すると7gの粉末が得られる。

【0044】この粉末のNMRでは、重DMF中、 t -ブチル基に由来するピークが δ 1.13に、シラノールに由来するピークが δ 4.0付近にそれぞれ観測された。そして、両者の強度比は30:70であった。また、IRスペクトルでは、波数1150 cm^{-1} にシロキサンに基づく強い吸収が観測され、波数1360、1390 cm^{-1} に t -ブチル基のC-C結合の吸収が観測された。また、GPCによる分子量測定の結果は $M_w = 42000$ 、 $M_w/M_n = 1.6$ であった。

【0045】2. 第二発明の説明

次に、シリコン樹脂と酸発生剤とを含む第二発明の組成物の実施例について説明する。

【0046】2-1. 組成物の調製

第一発明の第2実施例のシリコン樹脂(シラノール含有率が30mol%の単鎖ポリシロキサン)1.0gと、酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(上記(Ig)式で示されるもの。)0.10gとを溶剤としての酢酸イソアミルに溶

解させ実施例の組成物(組成物の塗布溶液)を調製する。

【0047】2-2. SiO₂ 化の説明

次に、このように調製した組成物の塗布溶液をシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布する。次に、このシリコンウエハをホットプレートを用い60℃の温度で1分間ソフトベークして、シリコンウエハ上に実施例の組成物の厚さ0.5 μm の皮膜を形成する。次に、この皮膜全面に対しキャノン(株)製のPLA501アライナにより出力500WのXe-Hgレンプ光を10秒間照射する。その後、このシリコンウエハを150℃の温度で5分間ベークして硬化皮膜を得る。

【0048】この硬化皮膜のIRスペクトルでは、波数1100 cm^{-1} 付近のシロキサン結合の吸収以外は認められなかった。また、この皮膜はベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼンなどの無極性有機溶媒、DMF、アルコール、2-メトキシ酢酸エチルなどの極性有機溶媒、水、塩酸などに全く侵されないことが分かった。これらのことから、このシリコン樹脂は実質的にSiO₂に変化していると推察される。

【0049】さらに、この硬化皮膜を有するシリコンウエハを500℃の温度で2時間ベークしてもこの皮膜ではクラックの発生は全く認められなかった。

【0050】2-3. レジストとしての使用例の説明

下層として厚さが1 μm の熱硬化させたレジスト層(MP1400-31 シップレー社製レジスト)をシリコンウエハ上に形成する。次に、この下層上に2-1. 項にて調製した組成物の塗布溶液をスピンコート法により塗布しこれをホットプレートを用い60℃の温度で1分間ソフトベークして、下層上に実施例の組成物の膜厚0.2 μm の皮膜を形成する。

【0051】次に、この試料に、電子線描画装置(エリオニクス社製ELS3300)を用い加速電圧20KVの条件で評価用図形を露光量を変えて相当数描画する。露光済みの試料をホットプレートを用い120℃の温度で5分間ベークする。次に、この試料をDMFにより30秒間現像し、さらにキシレンで30秒間リンスする。この結果、皮膜の電子線非照射部分が現像液に溶解されたレジストパターンが得られた。この試料から走査型電子顕微鏡(SEM)用試料を作成してこれを観察したところ露光量が1.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で0.5 μm のライン・アンド・スペースパターンを解像していることが分かった。

【0052】また、上述の手順に従い、シリコンウエハ上への下層の形成、この下層上への実施例の組成物の0.5 μm のライン・アンド・スペースパターンの形成を再び行なう。その後、この試料を、日電アネルパ製DEM451と称するドライエッチャーを用い酸素ガス流量50sccm、RFパワー密度0.12W/ cm^2 、ガス圧力1.3Paの条件で20分間酸素プラズマエッチングする。

【0053】このプラズマエッチング済み試料をSEMにより観察したところ、厚みが約1.1 μ mの0.5 μ mのライン・アンド・スペースパターンがほぼ垂直な形状で形成されていることが分かった。

【0054】上述の2-2.項の説明から明らかなように、この第二発明の組成物はSiO₂膜と実質的に同じ膜の形成が可能なが理解でき、また、2-3.項の説明から明らかなように、この第二発明の組成物はレジストとして及び酸素プラズマエッチングマスクを兼ねるレジストとして使用可能なことが理解できる。

【0055】上述においてはこの発明のシリコン樹脂及びその組成物の各実施例について説明したが、これら発明はこれらの実施例に限られない。

【0056】例えば、上述の各実施例では、(1)、(3)、(B)式のRが $\text{t-ブチル基}[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ である例を説明した。しかし、(1)式中のRが他の第3アルキル基、1-アルキルフェネチル基または1,1-ジアルキルフェネチル基の場合であっても実施例と同様な効果が得られる。

【0057】また酸発生剤は実施例で用いた以外の好適なもの例えば上記の各例示のものとした場合も、上述の

実施例と同様な効果を得ることができる。

【0058】また、上述の第二発明の実施例では放射線としてXe-Hgランプ及び電子線を用いて露光を行なったが、この露光に用いる放射線は、これに限られない。

【0059】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この出願の第一発明のシリコン樹脂によれば、下地上に塗布（例えばスピコート）によりしかも比較的低温の加熱処理でSiO₂膜に近い構造を有する耐熱皮膜を形成できる。従って、例えば、半導体装置のパッシベーション膜などをこのシリコン樹脂により形成できるので、パッシベーション膜の形成工程の簡略化などを図ることができる。

【0060】また、この出願の第二発明の組成物によれば、第一発明と同様若しくはさらにSiO₂膜に近い構造の耐熱皮膜を形成できる。さらに、放射線の選択的な照射を行なうことにより高感度のレジストとしても利用できる。したがって、従来よりO₂プラズマ耐性が優れた2層レジスト法用のレジストとしても使用できる。また、3層レジスト法用の中間層としても使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/028				
7/038	5 0 5			
H 0 1 L 21/027				



RWS GROUP, LLC
translate.com

340 Brannan St., 5th Floor
San Francisco, CA 94107
Tel: (415) 512-8800
Fax: (415) 512-8982

CERTIFICATION


RWS SF Job No.: 69-2092 (83772)

Dow Corning Corporation: None Cited (JP5-333553)

I, KIMM ST. THOMAS, OF RWS GROUP, LLC, HEREBY CERTIFY THAT THE FOLLOWING IS, TO THE BEST OF OUR KNOWLEDGE AND BELIEF, A TRUE, COMPLETE AND ACCURATE ENGLISH-LANGUAGE TRANSLATION OF THE ATTACHED JAPANESE-LANGUAGE DOCUMENTS.

RWS GROUP, LLC IS A MEMBER OF THE AMERICAN TRANSLATORS ASSOCIATION (ATA).

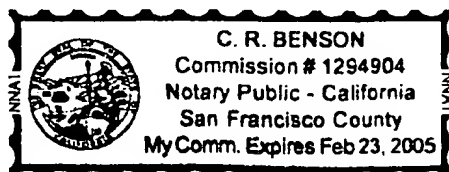
SAN FRANCISCO, CALIFORNIA

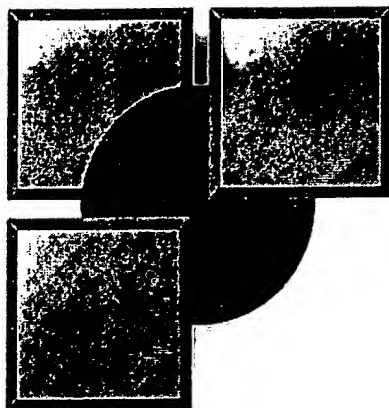

Kimm St. Thomas

July 10, 2001

Subscribed and sworn to before me this 10th day of July, 2001


Christina Benson, Notary Public





RWS TRANSLATION SOLUTIONS

5316 Hwy. 290 West, Suite 330, Austin, Texas 78735

tel: (512) 899-1881 • fax: (512) 899-1626

Email: rws-austin@inetmail.com

Translation of Japanese Patent No. 5-333553

RWS Translation Solutions Job Number: 65-2092

Translated from Japanese into English

TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
 (12) Unexamined Patent Gazette (A)
 (11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 5-333553
 (43) Disclosure Date: December 17, 1993

(51) <u>Int. Cl.⁵</u>	<u>Class. Symbols</u>	<u>Internal Office Registr. Nos.</u>	<u>FI</u>	<u>Technical Classification Field</u>			
G 03 F 7/075	511						
C 08 G 77/38	NUF	8319-4J					
C 08 K 5/00							
C 08 L 83/04	LRT	8319-4J					
		7352-4M	H 01 L	21/30	301	R	
G 03 F 7/004	503						
7/028							
7/038	505						
H 01 L 21/027							

Request for Examination: Not yet submitted
 (Total of 12 pages [in original])

Number of Claims: 3

- (21) Application No.: 4-142388
 (22) Filing Date: June 3, 1992
 (71) Applicant: 000000295 (Oki Electric Industry Co., Ltd.)
 (72) Inventor: Toshio Ito
 (72) Inventor: Yoshikazu Sakata
 (74) Agent: Takashi Ogaki, Patent Attorney

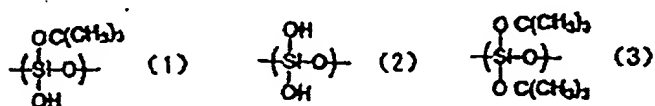
(54) [Title of the Invention] **Silicone Resin and Composition Obtained Using Same**

(57) [Summary]

[Object] To provide a silicone resin that has coating properties and possesses better curing characteristics and post-curing heat stability than in the past. Also, to provide a composition obtained using this resin and aimed at making the resin even more useful.

[Composition] A silicone resin, composed of a copolymer (silanol content: 60 mol%; weight-average molecular weight: 26,000; specific dispersion: 1.8) and containing at least two types of monomer units selected from the monomer units expressed by Formulas 1, 2, and 3 below. A composition, comprising 0.1 g of triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate and 1 g of the resin (silanol content: 30 mol%; weight-average molecular weight: 12,000; specific dispersion: 1.4).

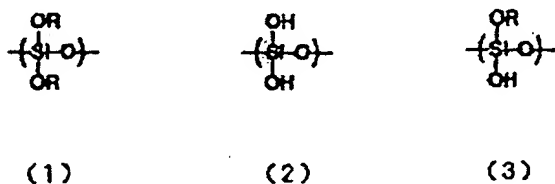
[Chemical Formula 1]



[Claims]

[Claim 1] A silicone resin, characterized by being composed of a copolymer having at least two types of monomer units selected from the monomer units expressed by Formulas 1, 2, and 3 below (where R is a tertiary alkyl group, 1-alkyl phenethyl group, or 1,1-dialkyl phenethyl group, and the silanol content is 10–90 mol%).

[Chemical Formula 1]



[Claim 2] A silicone resin, characterized by being composed of a copolymer whose monomer units are expressed by Formulas α and β below (where R is a tertiary alkyl group, 1-alkyl phenethyl group, or 1,1-dialkyl phenethyl group, and the silanol content is 10–90 mol%).

[Chemical Formula 2]



(α)



(β)

[Claim 3] A silicone resin composition, characterized by containing a silicone resin as defined in Claim 1 or 2 and an oxygen-producing agent that decomposes and generates oxygen when exposed to radiation.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of the Invention] The present invention relates to a silicone resin that may, for example, be used as a resist, etching mask, insulating film, molding material, or other component in the fabrication of semiconductor devices, and to a composition obtained using this resin.

[0002]

[Prior Art] Silicone resins are well known for their use in various industrial fields. In the field of semiconductors, for example, studies are being conducted concerning the use of silicone resins instead of inorganic SiO₂ films for the insulating films of solid elements or the structural materials of passivation films. This is because silicone resins are superior to the SiO₂ films formed by CVD or the like in terms of step coverage and the like. Silicone resins are also used as structural materials for finely patterned resists or as starting materials for the etching masks employed in oxygen plasma etching.

[0003] Examples of conventional silicone resins that can be used as insulating films, passivation films, and the like include the photosensitive heat-resistant materials disclosed in JP (Kokai) 60-108839 and the UV-curing resin compositions disclosed in JP (Kokai) 55-127023. The first group of materials have excellent heat resistance and exhibit good characteristics in peeling tests because they comprise sensitizers, bissilyl compounds, and condensates of organo-ladder siloxanes and functional silanes having unsaturated groups. The second group of materials exhibit adequate curing characteristics in response to ultraviolet light because they comprise organic peroxides and organosiloxanes having unsaturated groups.

[0004] Examples of conventional silicone resins that can be used as finely patterned resists include the radiation-sensitive compositions disclosed in JP (Kokai) 61-144639. These compositions consist of siloxane oligomers, quinone diamide compounds, and phenolic resins, and can therefore be used in multilayer resist processes for creating fine, high-precision lithographic patterns on processing boards having surface irregularities. It is believed that these compositions allow high-quality two-layer resist patterns to be formed.

[0005] It has been proposed to use these compositions as masks in etching processes in which a poly-ladder organosiloxane is used as the intermediate layer of a three-layer resist, and the lower resist layer is etched using an oxygen plasma, as described, for example, JP (Kokai) 63-16623 or 63-14432.

[0006]

[Problems Which the Invention Is Intended to Solve] The conventional silicone resins have the following drawbacks, however.

[0007] The materials disclosed in JP (Kokai) 60-108839 and 55-127023 as silicone resins suitable for forming insulating films or the like are characterized in that organic groups remain in the side chains of a cured polymer, making it likely that the cured materials will pyrolyze during a high-temperature process, generate gases, and thereby damage the films. It is thus apparent that these silicone resins are inferior to the inorganic SiO_2 in terms of heat resistance and thermal stability.

[0008] The materials disclosed in JP (Kokai) 61-144639 as silicone resins suitable for forming finely patterned resists contain phenolic resins or quinone diamide compounds other than siloxane oligomers, and inevitably have low silicon content. Films composed of such silicone resins are therefore inferior to inorganic SiO_2 films in terms of resistance to an oxygen plasma, and are therefore incapable to satisfactorily perform the functions required of the upper and intermediate layers of a three-layer resist.

[0009] As is also disclosed in JP (Kokai) 63-16623 and 63-14432, using a poly-ladder organosiloxane cured film as the intermediate layer of a three-layer resist is less desirable in terms of plasma resistance than using an intermediate layer composed of an inorganic SiO_2 film.

[0010] The present invention was perfected in view of these drawbacks. Therefore, an object of a first invention comprising the present application is to provide a silicone resin

that has coating properties and possesses better curing characteristics and post-curing heat stability than in the past. An object of a second invention comprising the present application is to provide a composition obtained using the silicone resin of the first invention and aimed at making this resin even more useful.

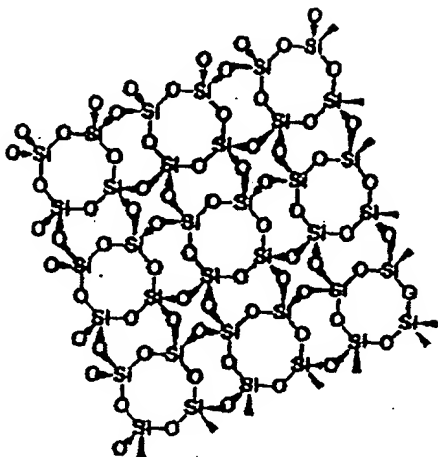
[0011]

[Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems, and Operation of the Invention]

The inventors conducted extensive research aimed at attaining the object of the first invention. As a result, it was suggested that the structure of the silicone resin should be ultimately converted to an SiO_2 network configuration expressed by Formula 4 below or to a similar configuration following curing or another type of aftertreatment. It was thus assumed that a precursor such as that expressed by Formula 4a or 4b below and obtained by removing repeating Si-O units from the structure of Formula 4 could serve as a constituent component of the target silicone resin. From the standpoint of obtaining an SiO_2 network configuration expressed by Formula 4 or a similar configuration as a result of curing or another type of aftertreatment, it would appear ideal to have O-H as the groups on the Si of the Si-O chains in the precursor expressed by Formula 4a or 4b, as shown by Formula 4c or 4d below. However, a compound expressed by Formula 4c or 4d cannot always be regarded as suitable because (a) siloxanes are inherently easier to produce in stoichiometric amounts than silanols, making it difficult to isolate a precursor such as that expressed by Formula 4c or 4d without creating siloxane-induced gelation, and (b) a silicone resin must have adequate storage stability and be easy to prepare as a coating solution. In view of this, the inventors concluded that the target silicone resin can be obtained by employing appropriate protective groups for the partial protection of the silanols in the precursors expressed by Formula 4c or 4d.

[0012]

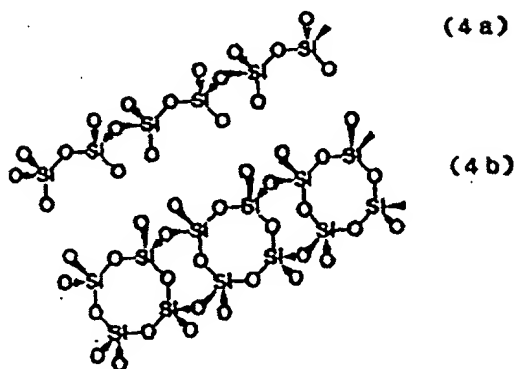
[Chemical Formula 3]



(4)

[0013]

[Chemical Formula 4]



(4 a)

(4 b)

[0014] Consequently, the silicone resin (hereinafter abbreviated as "resin") of the first invention is characterized by being composed of a copolymer having at least two types of monomer units selected from the monomer units expressed by Formulas 1, 2, and 3 below. Another distinctive feature of the silicone resin is that it is composed of a copolymer whose monomer units are expressed by Formulas α and β below. The R in the formula may, for example, be $C(CH_3)_3$, $-C(C_2H_5)(CH_3)_2$, or another tertiary alkyl group; an α -phenethyl or other 1-alkyl phenethyl group; or a 1,1-dialkyl phenethyl group. The silanol content (expressed as $OR/(OR + OH)$ in the copolymer, in mol%) should be 10–

90 mol%. The reason is that it is impossible to obtain efficient shrinkage by performing a heat treatment if the silanol content is less than 10 mol% and that problems are encountered in terms of storage stability if the content exceeds 90 mol%. The exact silanol content within the aforementioned range should be established with consideration for balance between storage stability and the intended use of the silicone resin. For example, the silanol content can be set to a comparatively low level within the range 10–90 mol% when the resin is to be used together with an oxygen-producing agent in the manner indicated below in connection with the second invention. The copolymer referred to in the first invention may be a random, block, or alternating copolymer.

[0015]

[Chemical Formula 5]



(1)



(2)



(3)

[0016]

[Chemical Formula 6]



(α)



(β)

[0017] According to the structure of the first invention, it is possible to obtain a silicone resin composed of a copolymer that has structural moieties in which silanol is partially protected as Si-O-R. Because the resin is optimized such that the silanol content thereof is 10–90%, a coating solution can be prepared using an appropriate solvent, and a stable coating solution can always be provided because of the fact that siloxane production is suppressed under ordinary storage conditions. The resin can therefore be applied by spin coating or the like to a semiconductor substrate or other component. Examples of solvents that can be used in the preparation of coating solutions include dimethylformamide, 2-methoxyethyl acetate, methylisobutyl ketone (MIBK), cellosolve acetate, methylcellosolve acetate, and dioxane.

[0018] In the resin of the present invention, the silanol moiety is condensed by an appropriate heat treatment. This is believed to produce an SiO₂ network expressed by Formula 4 above or a similar configuration. This arrangement makes it possible to obtain a cured product whose structure is nearly identical to the SiO₂ structure obtained by a heat treatment at a relatively low temperature.

[0019] The silicone resin (copolymer) of the first invention may, for example, be obtained by hydrolyzing a monosilane having corresponding protective groups R. For example, a silicone resin in which the protective groups R in Formulas 1 and 3 above are *t*-butyl groups can be obtained by hydrolyzing diacetoxidi-*t*-butoxysilane. The silanol content of the silicone resin pertaining to the first invention can be adjusted by varying the hydrolysis conditions.

[0020] The silicone resin composition (hereinafter abbreviated as "composition") of the second invention is characterized by containing the silicone resin of the first invention and an oxygen-producing agent that decomposes and generates oxygen when exposed to radiation. As used herein, "radiation" refers to light, electron beams, X rays, ion beams, or the like.

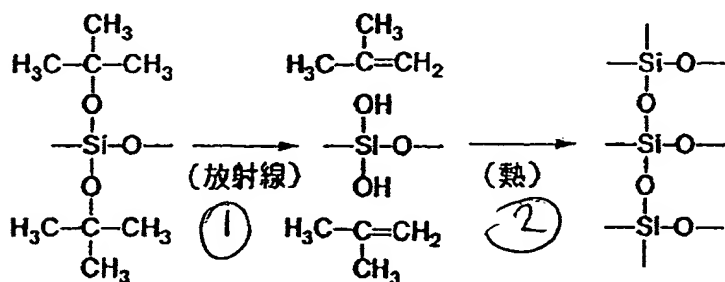
[0021] According to the structure of the second invention, exposing the entire surface of the composition to radiation substantially converts the side chains of the silicone resin to silanols because the oxygen-producing agent generates oxygen over the entire composition, and this oxygen reacts with the O-R bonds of the silicone resin and releases the R groups. It is believed that the silanols are condensed if heat is appropriately applied to the composition in this condition, resulting in the formation of an SiO₂ network expressed by Formula 4 above or a similar configuration. A cured product whose

structure is substantially identical to that of SiO₂ is thereby obtained. The second invention is effective for eliminating the R groups, and can thus be expected to bring about a more thorough SiO₂ conversion than the first invention.

[0022] Formula 5 below is believed to describe the curing of a composition containing an oxygen-producing agent and a silicone resin in which *t*-butyl groups serve as the protective groups R in Formulas 1 and 3 above.

[0023]

[Chemical Formula 7]



Key 1: radiation, 2: heat

[0024] When the composition of the second invention is exposed to radiation, the oxygen-producing agent on the irradiated portion generates oxygen, and this oxygen reacts with the O-R bonds of the silicone resin in the irradiated portion and cleaves the R groups, forming silanols in this portion. For this reason, the silanols condense in the irradiated portion of the composition, creating gelation and making this portion insoluble in a developing solution. This composition can therefore be used as a negative resist.

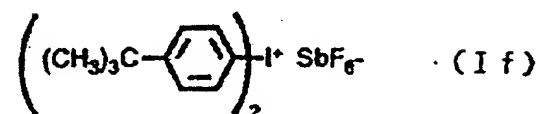
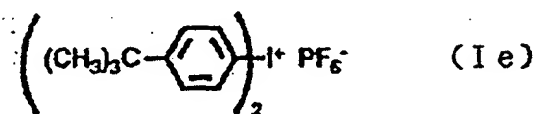
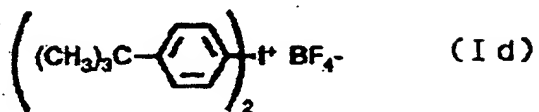
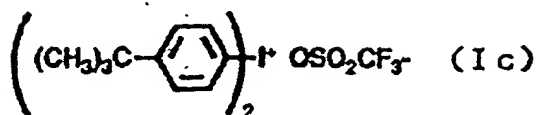
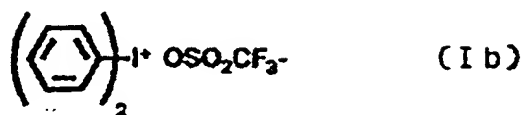
[0025] In this composition, the irradiated portion of the silicone resin is rendered insoluble by the action of a minimal amount of oxygen from the oxygen-producing agent. Consequently, the composition has high sensitivity because the exposure employed to irradiate the composition is selected such that the desired amount (catalytic amount) of oxygen is obtained from the oxygen-producing agent. The action of the oxygen-producing agent on the irradiated portion can be enhanced by irradiating the outer film formed by the composition and subjecting the resulting sample to a heat treatment.

[0026] Any conventionally known oxygen-producing agent can be used for the composition of the second invention. However, halogenated hydric acids are not particularly useful because of their weak catalytic action. Examples of suitable agents capable of producing oxygen in larger amounts in comparison with halogenated hydric acids

include onium salts expressed by Formulas Ia–Ik below, *p*-toluenesulfonates expressed by Formulas IIa–IIc below, trichloromethyl-substituted triazines expressed by Formulas IIIa–IIIg below, and trichloromethyl-substituted benzenes expressed by Formula IVa or IV b below.

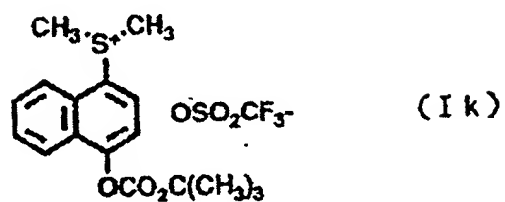
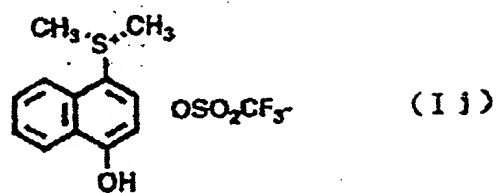
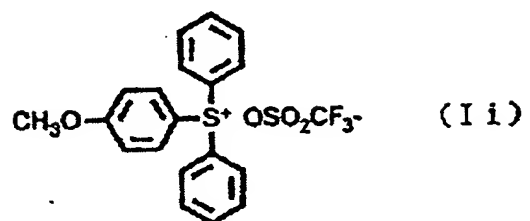
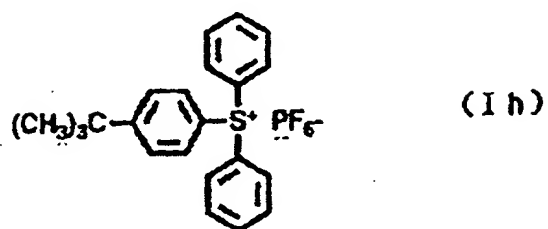
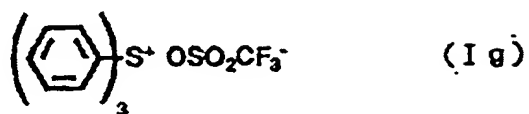
[0027]

[Chemical Formula 8]



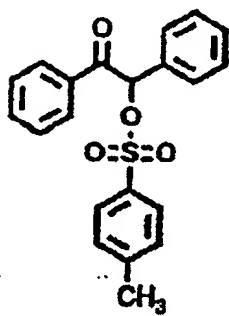
[0028]

[Chemical Formula 9]

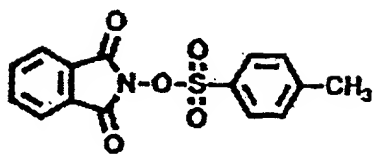


[0029]

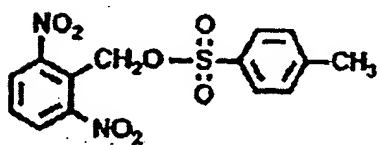
[Chemical Formula 10]



(II a)



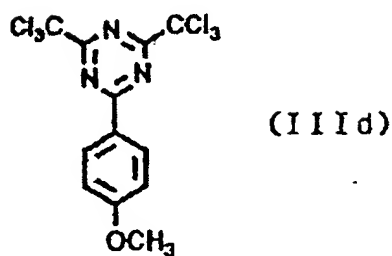
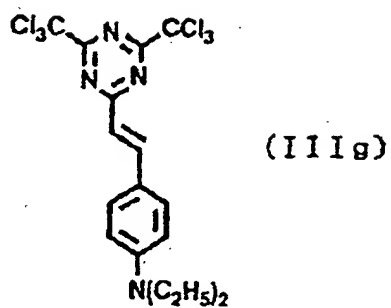
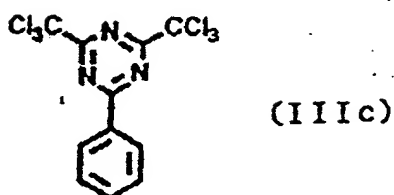
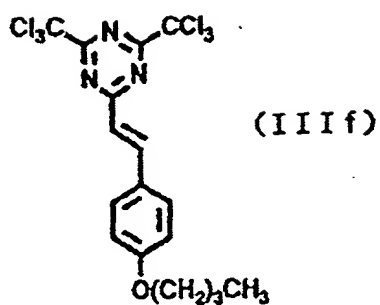
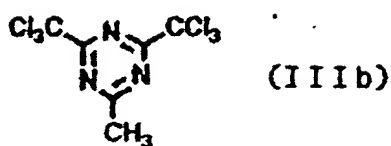
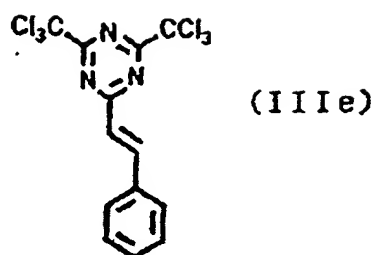
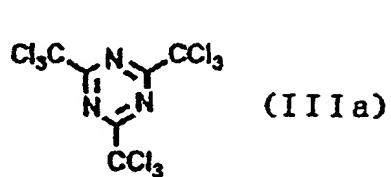
(II b)



(II c)

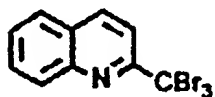
[0030]

[Chemical Formula 11]



[0031]

[Chemical Formula 12]



(IVa)



(IVb)

[0032] The oxygen-producing agents may be commercially available products or agents synthesized, for example, by the method developed by J. V. Crivello et al. (*J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 18, 2677 (1980)) (*Ibid.*, 22, 69 (1984)).

[0033] The target oxygen effect can be obtained by adding these oxygen-producing agents in an amount of 0.01% or greater in relation to the weight of the silicone resin used. The amount added should fall within a range of 0.01–50 wt%, and preferably 0.05–30 wt%, because an excessively large addition tends to embrittle the coating film formed by the composition.

[0034]

[Working Examples] Working examples of the first and second inventions will now be described. However, the materials used and their amounts, treatment times, treatment temperatures, film thicknesses, and other numerically defined conditions cited in this specification are merely preferred examples illustrating the scope of the present invention. Consequently, the present invention is not limited by these conditions in any way. The working examples that follow refer to cases in which the R is Formulas 1, 3, and β above is $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

[0035] 1. Description of First Invention

1-1. First Working Example

The following procedure was adopted in order to synthesize a silicone resin composed of a copolymer (single-chain polysiloxane) having a silanol content of

60 mol% and containing at least two types of monomer units selected from the monomer units expressed by Formulas 1, 2, and 3 above.

[0036] Diacetoxy-*t*-butoxysilane (5.8 g, or 20 mmol) was dissolved in 100 mL tetrahydrofuran (THF), and the resulting solution was cooled to 0°C. Triethylamine (0.21 g) and water (3.6 mL) were added to the solution. The system was agitated for 1 hour at room temperature, heated to a temperature of 80°C, and reacted for 12 hours. The product was cooled, water (100 mL) was added thereto, and the resulting polymer was extracted. The organic layer was dried overnight with magnesium sulfate and filtered by being passed through celite. The solvent was distilled off from the filtrate at a reduced pressure, the total amount was brought to about 50 mL, and the product was immersed in *n*-hexane. The resulting precipitate was filtered off, yielding a powder (2 g).

[0037] The powder was subjected to nuclear magnetic resonance (NMR) in heavy DMF and was found to have a peak at δ 1.3 due to *t*-butyl groups and a peak near δ 4.0 due to silanols. The intensity ratio of the two was 40:60. An IR (infrared) spectrum also revealed a strong absorption peak based on siloxanes at a wavenumber of 1150 cm⁻¹ and absorption peaks ascribed to the C-C bonds of the *t*-butyl groups at wavenumbers of 1360 and 1390 cm⁻¹. Molecular weight measurements by gel permeation chromatography (GPC) revealed that $M_w = 26,000$ and $M_w/M_n = 1.8$.

[0038] A 30% (w/v%) dimethylformamide (DMF) solution was then prepared using the silicone resin of the first working example. The solution thus prepared was applied by spin coating to a silicon wafer, which was then baked for 5 minutes at a temperature of 150°C. An IR spectrum of the film on the baked silicon wafer revealed an absorption peak ascribed to siloxane bonds at a wavenumber of 1100 cm⁻¹, and absorption peaks ascribed to the C-C bonds of the *t*-butyl groups at wavenumbers of 1360 and 1390 cm⁻¹. The results did not contain any absorption peaks based on silanol O-H and normally found at a wavenumber of about 3300 cm⁻¹. It was also learned that the film was completely impervious to nonpolar organic solvents (such as benzene, toluene, and monochlorobenzene), polar organic solvents (such as DMF, alcohol, and 2-methoxyethyl acetate), water, hydrochloric acid, or the like. These results indicated that the silicone resin had been gelated and partially converted to SiO₂ by heating. Some of the *t*-butyl groups had remained, however.

[0039] 1-2. Second Working Example

The following procedure was adopted in order to synthesize a silicone resin composed of a copolymer (single-chain polysiloxane) having a silanol content of 30 mol% and containing at least two types of monomer units selected from the monomer units expressed by Formulas 1, 2, and 3 above.

[0040] Diacetoxy-*t*-butoxysilane (5.8 g, or 20 mmol) was dissolved in 100 mL THF, and the resulting solution was cooled to 0°C. Triethylamine (0.21 g) and water (3.6 mL) were added to the solution. The system was agitated for 1 hour at room temperature, heated to a temperature of 80°C, and reacted for 6 hours. The product was cooled, water (100 mL) was added thereto, and the resulting polymer was extracted. The organic layer was dried overnight with magnesium sulfate and filtered by being passed through celite. The solvent was distilled off from the filtrate at a reduced pressure, the total amount was brought to about 50 mL, and the product was immersed in *n*-hexane. The resulting precipitate was filtered off, yielding a powder (2 g).

[0041] The powder was subjected to NMR in heavy DMF and was found to have a peak at δ 1.3 due to *t*-butyl groups and a peak near δ 4.0 due to silanols. The intensity ratio of the two was 70:30. An IR spectrum also revealed a strong absorption peak based on siloxanes at a wavenumber of 1150 cm⁻¹ and absorption peaks ascribed to the C-C bonds of the *t*-butyl groups at wavenumbers of 1360 and 1390 cm⁻¹. Molecular weight measurements by GPC revealed that $M_w = 12,000$ and $M_w/M_n = 1.4$.

[0042] 1-3. Third Working Example

The following procedure was adopted in order to synthesize a silicone resin composed of a copolymer (ladder polysiloxane) having a silanol content of 70 mol% and containing the monomer units expressed by Formulas α and β above.

[0043] Tetraacetoxysilane (20 g, or 76 mmol) was dissolved in 100 mL THF, and the resulting solution was cooled to 0°C. Potassium *t*-butoxide (8.5 g, or 76 mmol) dissolved in 50 mL THF was added in drops to the resulting solution over a period of 10 minutes. The solution was then agitated for 1 hour, removed from a cold bath, and allowed to naturally warm up to room temperature. The solution was then heated and refluxed for 12 hours. The product was cooled and the THF was distilled off at a reduced pressure. The product was then dissolved in 300 mL methylisobutyl ketone (MIBK), triethylamine

(2.3 g) was added to the solution, and the system was cooled to 0°C. Water (41 mL) was then added in drops to the solution over a period of 30 minutes. The solution was agitated for 1 hour, removed from the cold bath, and allowed to naturally warm up to room temperature. The solution was then heated and refluxed for 5 hours. The product was cooled, water (100 mL) was added thereto, and the resulting polymer was extracted. The organic layer was dried overnight with magnesium sulfate and filtered by being passed through celite. The solvent was distilled off from the filtrate at a reduced pressure, the total amount was brought to about 50 mL, and the product was immersed in *n*-hexane. The resulting precipitate was filtered off, yielding a powder (2 g).

[0044] The powder was subjected to NMR in heavy DMF and was found to have a peak at δ 1.13 due to *t*-butyl groups and a peak near δ 4.0 due to silanols. The intensity ratio of the two was 30:70. An IR spectrum also revealed a strong absorption peak based on siloxanes at a wavenumber of 1150 cm^{-1} and absorption peaks ascribed to the C-C bonds of the *t*-butyl groups at wavenumbers of 1360 and 1390 cm^{-1} . Molecular weight measurements by GPC revealed that $M_w = 42,000$ and $M_w/M_n = 1.6$.

[0045] 2. Description of Second Invention

Described below are working examples of the composition pertaining to the second invention and containing a silicone resin and an oxygen-producing agent.

[0046] 2-1. Preparation of Composition

A silicone resin (single-chain polysiloxane with a silanol content of 30 mol%) pertaining to the second working example of the first invention, and triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate (oxygen-producing agent expressed by Formula Ig above) were dissolved in amounts of 1.0 g and 0.10 g, respectively, in isoamyl acetate (solvent), yielding the composition (coating solution of the composition) of the working example.

[0047] 2-2. Description of SiO₂ Conversion

The coating solution of the composition thus prepared was applied by spin coating to a silicon wafer. The silicon wafer was then soft-baked for 1 minute at a temperature of 60°C with the aid of a hot plate, and a film having a thickness of 0.5 μm and consisting of the composition of the working example was formed on the silicon wafer. The entire surface of the film was exposed for 10 seconds to the light of an Xe-Hg lamp (output:

500 W) with the aid of an aligner (PLA501, manufactured by Canon). The silicon wafer was then baked for 5 minutes at a temperature of 150°C, yielding a cured film.

[0048] An IR spectrum of the cured film did not reveal any absorption peaks with the exception of one ascribed to siloxane bonds and observed at a wavenumber of 1100 cm^{-1} . It was also learned that the film was completely impervious to nonpolar organic solvents (such as benzene, toluene, and monochlorobenzene), polar organic solvents (such as DMF, alcohol, and 2-methoxyethyl acetate), water, hydrochloric acid, or the like. It was therefore concluded that the silicone resin had been substantially converted to SiO_2 .

[0049] No cracks at all were found when the silicon wafer having the cured film was further baked for 2 hours at a temperature of 500°C.

[0050] 2-3. Description of Resist Application

A thermoset resist layer (resist MP1400-31, manufactured by Shipley) with a thickness of 1 μm was formed as a bottom layer on a silicon wafer. The bottom layer was then spin-coated with a coating solution of the composition described in Section 2-1, and the coating was soft-baked for 1 minute at a temperature of 60°C with the aid of a hot plate, whereby a film having a thickness of 0.2 μm and consisting of the composition of the working example was formed on the bottom layer.

[0051] An appropriate number of evaluation patterns was then plotted on the sample at variable exposure by making use of an electron beam plotter (ELS3300, manufactured by Elionix) and setting the acceleration voltage to 20 kV. The exposed sample was baked for 5 minutes at a temperature of 120°C with the aid of a hot plate. The sample was then developed for 30 seconds with DMF and rinsed for another 30 seconds with xylene. As a result, a resist pattern was obtained by dissolving the film portions unexposed to electron beams in the developing solution. Secondary samples for use with a scanning electron microscope (SEM) were obtained from the primary sample. The secondary samples were examined and found to be able to achieve a resolution corresponding to a 0.5- μm line-and-space pattern at a dose of 1.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

[0052] A bottom layer was also formed on a silicon wafer according to the above-described procedure, and a 0.5- μm line-and-space pattern composed of the composition of the working example was again formed on the bottom layer. The sample was then etched with an oxygen plasma for 20 minutes with the aid of a dry etcher (DEM451,

manufactured by Nichiden Anelva) at an oxygen gas flow rate of 50 sccm, an RF power density of 0.12 W/cm^2 , and a gas pressure of 1.3 Pa.

[0053] The plasma-etched sample was observed under an SEM, and it was found that a $0.5\text{-}\mu\text{m}$ line-and-space pattern with a thickness of about $1.1 \mu\text{m}$ had been formed in a substantially vertical configuration.

[0054] The description in Section 2-2 reveals that the composition of the second invention can form substantially the same films as SiO_2 films, whereas the description in Section 2-3 reveals that the composition of the second invention can be used as a pure resist or a resist that doubles as an oxygen plasma etching mask.

[0055] The silicone resin and composition of the present invention was described above with reference to working examples, but the present invention is not limited by these examples.

[0056] For example, the above working example were described with reference to cases in which the R's in Formulas 1, 3, and β are *t*-butyl groups ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). However, the working examples have the same effect when the R in Formula 1 is any other type of tertiary alkyl group, a 1-alkyl phenethyl group, or a 1,1-dialkyl phenethyl group.

[0057] In addition, the above working examples have the same effect when suitable oxygen-producing agents other than those used in the working examples are employed (such as the agents listed elsewhere in the specification).

[0058] Furthermore, an Xe-Hg lamp and electron beams were used as radiation sources for exposing the samples in the above-described working examples of the second invention, but these radiation sources are not limiting.

[0059]

[Effect of the Invention] As described above, the silicone resin of the first invention can be used to form a heat-resistant film (whose structure resembles that of an SiO_2 film) on a substrate by employing a coating technique (for example, spin coating) and performing a heat treatment at a comparatively low temperature. Consequently, passivation films or the like can be formed on semiconductor devices from this silicone resin, making it possible to simplify the processes involved in the formation of passivation films.

[0060] The composition of the second invention can also be used to form a heat-resistant film whose structure resembles that of an SiO_2 film as closely as, or even closer than, in the first invention. The composition can also yield a high-resolution resist by being selectively exposed to radiation. The composition can therefore yield two-layer resists whose resistance to an O_2 plasma is higher than that of conventional resists. The composition may further be used as the intermediate layer of a three-layer resist.